

24. John Mc. Crae: Ueber die Jodoniumbasen aus *p*-Jodtoluol.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Wie C. Hartmann und V. Meyer¹⁾ gezeigt haben, lassen sich einerseits aus Jodosobenzol und Silberoxyd, andererseits durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodosobenzol zwei Reihen merkwürdiger Basen gewinnen, welche von ihren Entdeckern mit dem Namen Jodoniumbasen belegt wurden.

Ich hatte auf Veranlassung von Prof. Victor Meyer die Bildung dieser Basen auch in der Reihe des *p*-Jodtoluols verfolgt und gefunden, dass dieselben in Bezug auf Bildungsweise, Eigenschaften und Zersetzungen in jeder Hinsicht sich wie die Körper der Phenylreihe verhalten. Ich lasse die Beschreibung der erhaltenen Körper folgen.

I. Die Base $(C_6H_4CH_3)_2J.OH$ ist nur in wässriger Lösung bekannt.

Das Jodid der Base bildet einen weissen, sich am Lichte gelb färbenden Niederschlag; es schmilzt bei 146°.

Analyse: Ber. für $(CH_3.C_6H_4)_2J.J.$

Procente: J 58.25.

Gef. » » 58.38.

Das Chlorid der Base bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag und krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 178°.

Analyse: Ber. für $(CH_3C_6H_4)_2J.Cl.$

Procente: Cl 10.3.

Gef. » » 10.16.

Das Bromid der Base krystallisirt aus Wasser in derben Nadeln die bei 178° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(CH_3.C_6H_4)_2J.Br.$

Procente: Br 20.59.

Gef. » » 20.41.

Das Pyrochromat krystallisirt aus heissem Wasser in schönen rothgelben Blättchen, die beim Erhitzen verpuffen.

Analyse: Ber. für $[(CH_3.C_6H_4)_2 = J]Cr_2O_7.$

Procente: Cr 12.47.

Gef. » » 12.34.

Das Nitrat ist in Wasser leicht löslich. Es krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 139°.

Analyse: Ber. für $(CH_3.C_6H_4)_2J.NO_3.$

Procente: N 3.77.

Gef. » » 3.95.

Das Perjodid stellt dunkelrothe, lebhaft glänzende Nadeln dar und schmilzt bei 156°.

¹⁾ Diese Berichte 27, 426, 502 und 1592.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{J} + \text{J}_2$.

Procente: J 73.60.

Gef. » » 73.24.

Das Verhalten der Base gegen gelbes Schwefelammonium und gegen neutrales Natriumsulfid zeigt die merkwürdige, in der Phenylreihe genau beschriebene Erscheinung in genau der gleichen Weise, sodass es genügt, auf das s. Z. Mitgetheilte zu verweisen. Das Sulfid zerfällt in 2 Moleküle Jodtoluol und ein Molekül *p*-Ditolylsulfid:



Beide Zersetzungsproducte wurden in reinem Zustande isolirt.

Doppelsalze

werden in derselben Weise wie in der Phenylreihe erhalten:

Das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 179° .

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{ClHgCl}_2$.

Procente: Hg 32.49.

Gef. » » 32.92.

Das Goldchloriddoppelsalz krystallisirt ebenfalls aus heissem Wasser in Blättchen, die bei 126° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Procente: Au 30.34.

Gef. » » 30.30.

Das Platinchloriddoppelsalz bildet gelbrothe Blättchen und schmilzt unter Zersetzung bei 176° .

Analyse: Ber. für $[(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}]_2$.

Procente: Pt 18.92.

Gef. » » 18.73.

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Bromhydrates der Base krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln vom Schmp. 189° .

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{Br} \cdot \text{HgCl}_2$.

Procente: Hg 30.30.

Gef. » » 30.59.

Die oben beschriebene Base tritt in geringerer Menge auch bei der Darstellung des Jodoso- und Jodotoluols auf.

II. Die Base $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{J} \cdot \text{OH}$ ist nur in wässriger Lösung.

Das Jodid besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es schmilzt unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot (\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_3)\text{J} \cdot \text{J}$.

Procente: C 29.87, H 2.31, J 67.79.

Gef. » » 30.33, » 3.33, » 67.63.

Das Chlorid ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich als weisses Pulver aus. Es schmilzt bei 165.5°.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{J})\text{J}\cdot\text{Cl}$.

Procente: Cl 7.54.

Gef. » » 7.79.

Das Bromid bildet ein amorphes, in heissem Wasser lösliches Pulver vom Schmp. 163°.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{J})\text{J}\cdot\text{Br}$.

Procente: Br 15.53.

Gef. » » 15.88.

Das Pyrochromat schmilzt bei 154° und verharzt sehr bald. Berechnet für $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{J})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Procente: Cr 9.65.

Gef. » » 9.95.

Das Quecksilberdoppelsalz des Chlorhydrates der Base krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Tafeln. Es schmilzt bei 149° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{J})\text{JCl}\cdot\text{HgCl}_2$.

Procente: Hg 26.97.

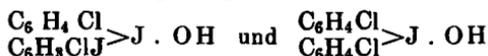
Gef. » » 27.54.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

25. L. W. Wilkinson: Ueber die Jodoniumbasen aus *p*-Chlorjodbenzol.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor V. Meyer habe ich das *p*-Chlorjodbenzol in die zugehörigen Jodoniumbasen:



umgewandelt, analog den Arbeiten, welche Chr. Hartmann und V. Meyer mit Jodbenzol, Mac Crae mit *p*-Jodtoluol ausführten.

Die Untersuchung nahm im Grossen und Ganzen den gleichen Verlauf wie die der genannten Forscher; nur wird, wenn man *p*-Chlorjodbenzol in Schwefelsäure löst und die Lösung mit Jodkalium fällt, ein Jodid erhalten, welches einen Ueberschuss von Jod enthält, und sich als ein Gemenge des normalen Jodides mit wechselnden Mengen Perjodid erweist. Um dies zu vermeiden, ist bei der Fällung ein Ueberschuss von schwefliger Säure zuzusetzen. Das erhaltene Jodid wird mit Silberoxyd entjodet, und aus der alkalischen Lösung das reine Jodid und die übrigen Salze gefällt.